

PCT-10.07.03

(10548)

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

JP03/08111

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月 4日

出願番号

Application Number:

特願2002-292533

[ST.10/C]:

[JP2002-292533]

出願人

Applicant(s):

住友電気工業株式会社

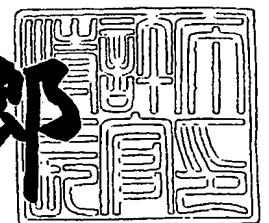
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035005

【書類名】 特許願

【整理番号】 102I0300

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 39/00
C02F 1/32
H01L 31/0352

【発明の名称】 多孔質半導体及びこれを用いた濾過フィルター

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

【氏名】 河合 千尋

【特許出願人】

【識別番号】 000002130

【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100116713

【弁理士】

【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】

【識別番号】 100094709

【弁理士】

【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100117145

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 純

【選任した代理人】

【識別番号】 100078994

【弁理士】

【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 165251

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質半導体及びこれを用いた濾過フィルター

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連通孔を有する多孔質基材と、該多孔質基材の表面に立設されている多数の半導体材料の柱状体とからなる多孔質半導体であって、該半導体材料がエレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有することを特徴とする多孔質半導体。

【請求項 2】 波長 4 0 0 n m 以下の紫外線を発光することを特徴とする請求項 1 記載の多孔質半導体。

【請求項 3】 発光波長が 2 3 0 ～ 2 7 0 n m であることを特徴とする請求項 2 記載の多孔質半導体。

【請求項 4】 多孔質基材中の細孔が基材面に対して垂直の貫通孔であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 5】 多孔質基材中の平均細孔径が 0 . 1 ～ 1 0 0 μ m であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 6】 多孔質基材がシリコンであることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質半導体。

【請求項 7】 柱状体が Z n O、G a N、A l N またはダイヤモンドの少なくとも一種からなることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 8】 柱状体の長さ方向に p n 接合が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 9】 前記柱状体が、基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とからなることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 1 0】 前記基台部がシリコンであり、先鋭部がダイヤモンドであることを特徴とする請求項 9 記載の多孔質半導体。

【請求項 1 1】 柱状体の先端部と多孔質基材の柱状体が形成された面の裏面とに導電性を持つ多孔質膜が電極として配置されていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 1 2】 柱状体の先端部に導電性を持つ多孔質膜が電極として配置され、前記多孔質基材が導電性材料からなるものであって、他方の電極を構成していることを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 1 3】 柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面が、光触媒機能を持つ粒子でコーティングされていることを特徴とする請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の多孔質半導体。

【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の多孔質半導体を用いた濾過フィルター。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質半導体、特に紫外線発光機能を持ち、有機物、細菌、ウィルス、その他の有害物質の捕集並びに捕集物の殺菌及び分解を行うための濾過フィルターとして有用な多孔質半導体に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、半導体発光デバイスには、短波長を発光する半導体材料・素子が要求されている。特に、バンドギャップが大きい、すなわち大凡の波長が 4 0 0 n m 以下の紫外線を発光する素子は、光触媒の光源として使用できること及び殺菌機能を付与できることから期待されている。

【 0 0 0 3 】

紫外発光する半導体材料としては G a N や A l N、Z n O、またはダイヤモンドなどが知られている。これらの材料のバンドギャップとそれに対応する発光波長は、G a N が 3 . 3 9 e V、3 6 6 n m、A l N が 6 . 2 e V、2 0 0 n m、Z n O が 3 . 3 5 e V、3 7 0 n m、ダイヤモンドが 5 . 4 7 e V、2 2 7 n m であり、A l - G a - N 三元系半導体では、3 . 3 e V ～ 6 . 2 e V、2 0 0 ～ 3 6 6 n m まで可変の値を取る。近年は、これら半導体の発光ダイオードやレーザーダイオードへの応用研究、さらには、受光素子（フォトダイオード）への応用研究が盛んに行われている。

【0004】

一般的には、紫外線は約100～400nm程度の波長を持つ電磁波を意味するが、その波長によって、UV-A（325～400nm）、UV-B（280～325nm）、UV-C（100～280nm）に大別される。UV-Cの内、100～200nmの波長は真空紫外線と呼ばれる。これらの内、254nm線はウイルス、細菌等のDNAを直接破壊することから、強力な殺菌作用を持つことが知られており、紫外線ランプに使用されている。180～254nm線は下水の浄化などの水処理に有用である。このほか、光造形には333～364nm線が、紫外線硬化樹脂の硬化用には200～400nm線が広く用いられる。現在これらの紫外線は、主として水銀ランプにより発生させている。最近では、環境に有害な水銀を用いない方法として、水銀ランプの替わりに半導体発光ダイオードを利用することが検討され、一部実用化もされている。

【0005】

一方、 TiO_2 などを主成分とする光触媒にも紫外線光源が必要である。光触媒は主として TiO_2 微粒子からなり、紫外線を照射することで発生する酸素ラジカルが有機物や汚れを構成する分子に反応して、これを分解するものである。光触媒は、下水浄化、空気清浄機、有害ガスの分解装置などへ適用されている。光触媒作用を発現させるためには、 TiO_2 （アナターゼ型）のバンドギャップである3.2eV以上のエネルギー（388nm以下の波長に相当する）を持つ紫外線を照射する必要がある、ここでもやはり、ブラックライトなどの水銀ランプが使用されている他、半導体発光ダイオードも検討され、一部実用化もされている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ウイルスや細菌、さらには有機物を効率よく殺菌するためには、これらを一旦捕集して、その捕集体に集中して紫外線を照射する必要がある。なぜなら、紫外線は空气中、または液体中で減衰しやすいためである。特に、下水処理などの浮遊物が多く存在する液中では極めて到達距離が小さく、原液中の浮遊物を一旦沈殿させたり、濾過膜で濾過したりした後に、紫外線を照射している。また、気体

中では、雰囲気紫外線を減衰率の小さい窒素雰囲気にするか、あるいは、出力の大きな水銀ランプを使用して到達距離を大きくしたりして対応している。しかしながら、これらの方法は大きなコストアップにつながるために実用化には大きな問題となっている。

【 0 0 0 7 】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことができる濾過フィルターを提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことに関して鋭意検討した結果、紫外線発光するワイドバンドギャップ半導体材料を多孔質構造にすることにより、発光機能を持つ濾過フィルターとすることができ、これにより上記課題を解決することができることを見出した。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本件発明は次の構成を有する。

(1) 連通孔を有する多孔質基材と、該多孔質基材の表面に立設されている多数の半導体材料の柱状体とからなる多孔質半導体であって、該半導体材料がエレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンス又はフォトルミネッセンスによる発光機能を有することを特徴とする多孔質半導体。

【 0 0 1 0 】

(2) 波長 4 0 0 n m 以下の紫外線を発光することを特徴とする上記 (1) 記載の多孔質半導体。

(3) 発光波長が 2 3 0 ~ 2 7 0 n m であることを特徴とする上記 (2) 記載の多孔質半導体。

【 0 0 1 1 】

(4) 多孔質基材中の細孔が基材面に対して垂直の貫通孔であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の多孔質半導体。

(5) 多孔質基材中の平均細孔径が 0 . 1 ~ 1 0 0 μ m であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の多孔質半導体。

【 0 0 1 2 】

(6) 多孔質基材がシリコンであることを特徴とする上記(1)記載の多孔質半導体。

(7) 柱状体がZnO、Ga₂N、AlNまたはダイヤモンドの少なくとも一種からなることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(8) 柱状体の長さ方向にpn接合が形成されていることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の多孔質半導体。

【 0 0 1 3 】

(9) 前記柱状体が、基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とからなることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(10) 前記基台部がシリコンであり、先鋭部がダイヤモンドであることを特徴とする上記(9)記載の多孔質半導体。

【 0 0 1 4 】

(11) 柱状体の先端部と多孔質基材の柱状体が形成された面の裏面とに導電性を持つ多孔質膜が電極として配置されていることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(12) 柱状体の先端部に導電性を持つ多孔質膜が電極として配置され、前記多孔質基材が導電性材料からなるものであって、他方の電極を構成していることを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかに記載の多孔質半導体。

(13) 柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面が、光触媒機能を持つ粒子でコーティングされていることを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかに記載の多孔質半導体。

【 0 0 1 5 】

(14) 上記(1)～(13)のいずれかに記載の多孔質半導体を用いた濾過フィルター。

【 0 0 1 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質半導体を図面を用いて説明する。

図1は本発明の多孔質半導体の概念構造の一例を示す模式図である。多孔質半

導体は、多孔質基材と、多孔質基材面に対して垂直に成長した半導体層である柱状体とからなっている。流体中に浮遊する細菌、有機物をこの多孔質半導体を濾過フィルターとして用いて濾過すると、多孔質基材の平均細孔径よりも大きな細菌、有機物粒子が捕捉される。多孔質半導体には電極が形成されていてもよく、これに電圧を印加することにより、エレクトロルミネッセンス現象によって発光が生じ、これにより、捕捉された細菌、有機物粒子が殺菌および分解される。電極を通して電圧を印加する代わりに、レーザー光などを照射するとフォトルミネッセンス現象により、また電子線を照射するとカソードルミネッセンス現象により発光して、同様に殺菌、分解ができる。

【 0 0 1 7 】

本発明品は、有機物や細菌、ウイルス等をフィルターの表面又は内部で捕捉し、これに紫外線を当てて殺菌や分解をする機能を持つものである。ろ過フィルターとして考えると、細菌やウイルス等の被捕集物と多孔体の細孔径のサイズの関係によって物理的に100%捕集してしまうことが好ましいが、万一、フィルターの一部の構造が破壊されて被捕集物がフィルター中を透過してしまうことになっても、紫外線により分解や殺菌がなされるという利点がある。このタイプのフィルターとしては図6の(a)と(c)がこれに相当する。(a)はろ過層が発光層を兼ねる。(c)はろ過層と発光層とが別であり、粒子は発光層の表面又はろ過層の表面で捕捉される。

【 0 0 1 8 】

一方、フィルターの細孔径がこれらの細菌やウイルス等よりも大きい場合でもかまわない。この場合には、被捕集物はフィルターによって捕集されることなく透過する際に、紫外線照射により分解又は殺菌されることになる。このタイプのフィルターの場合、細孔径を被捕集物よりも大きくすることができるので、気体や液体の透過性能に優れたフィルターとすることができるという特長がある。多孔質半導体層中の細孔径が大きいほど透過性能は高くなるが、大きすぎると被捕集物に対する紫外線の照射距離が長くなり、減衰する場合がある。このタイプのフィルターとしては図6の(b)と(d)がこれに相当する。(b)及び(d)では、紫外線照射により分解又は殺菌したい対象物はろ過層と発光層を透過する

が、透過する際に分解又は殺菌される。

【0019】

以上のことから、本発明品は次のように使用することも可能である。すなわち、相対的にサイズが大きな浮遊物等はフィルターのろ過機能で捕集し、分解や殺菌の対象となる比較的小さなものは、多孔質半導体層を透過する間に紫外線照射により分解や殺菌を行うこともできる。

【0020】

半導体層が254nmの紫外線を発光する場合には強力な殺菌作用を持つ。従って殺菌に関しては半導体層が230～270nmの紫外線を発光することが好ましい。また紫外線は、その波長が短いほど高いエネルギーを持ち、化学結合を直接切断する機能が向上するため、有機物分解に関しては、短波長ほど好ましい。とりわけ180～260nmほどの深紫外線は有機物分解には最適である。一方、300～400nmの紫外線は、化学結合を直接切断する機能は小さいが、この場合は、柱状体の表面及び／又は柱状体の先端部に配置されている電極の柱状体側の面を、光触媒機能を持つ粒子でコーティングすることにより有機物の分解が可能になる。すなわち、光触媒機能を持つ粒子がこの紫外線を吸収して励起されて活性酸素ラジカルを発生し、これが有機物と反応して有機物を分解する。光触媒機能を持つ粒子としては、 TiO_2 等が挙げられる。

【0021】

多孔質基材としては、紫外線耐性があり、かつ半導体層を形成するためにある程度の耐熱性が必要であることから、セラミックス又は金属材料を用いることが好ましい。金属、又はSiC、GaNなどの導電性セラミックスを基材とすると、これらが同時に電極となるので発光素子を作製するときに都合よい。

また、柱状体としてZnOウイスキーを成長させる際には、ウイスキーの垂直成長が起こりやすことから、基材としてシリコン基板を用いることが好ましい。

【0022】

多孔質基材中の細孔は基板面に対して垂直の貫通孔であることが好ましく、平均細孔径は0.1～100 μm であることが好ましい。平均細孔径がこれ未満では、濾過時の圧力損失が大きくなり透過性能が低下する。これを超えると、紫外

線で分解や殺菌ができない大きな粒子も透過してしまう。また、細孔を基板面に対して垂直の貫通孔とすることにより、透過時の圧力損失を最低にすることができ、透過性能がより高いフィルターとなる。

【 0 0 2 3 】

半導体層を柱状体、とりわけ先端部が先鋭構造である柱状体とすることにより、通電時に先端部での電子の閉じこめ効果が発現するため、発光効率を高くすることができる。柱状体は、柱状構造の一つであるウィスカーでもよい。ウィスカーは、結晶性が高く不純物や欠陥が少ないので、効率よく発光させることができる。

【 0 0 2 4 】

該柱状体または配向したウィスカーからなる半導体層としては、ZnO、GaN、AlNまたはダイヤモンドの少なくとも一種であることが好ましく、作製法としては下記の例がある。

(1) 柱状体がダイヤモンドである多孔性半導体の製造方法

ダイヤモンドの柱状体を作製する方法として下記プロセスが知られている（特開 2 0 0 2 - 7 5 1 7 1 号公報参照）。まずこれを図 2 を用いて説明する。

表面が { 0 0 1 } 面の I b 型の単結晶ダイヤモンドからなる基板 2 1 を用意する。次に、図 2 (b) の工程で、基板 2 1 上にレジスト層 2 2 を形成し、この上に 2 次元状に円形の遮光板 2 3 a が形成されたフォトマスク 2 3 を配置する。フォトマスク 2 3 の各遮光板 2 3 a のピッチは、例えば約 1 μ m ~ 約 5 0 μ m とする。そして、フォトリソグラフィ技術によって、レジスト層 2 2 に、フォトマスク 2 3 の遮光板 2 3 a に対応する位置に 2 次元状のパターンを形成する。

【 0 0 2 5 】

その後、図 2 (c) に示す工程で、エッチング技術によってレジスト層 2 2 の上記パターンに対応したマスク部 2 4 を形成する。さらに、図 2 (d) に示す工程で、基板 2 1 に反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching: R I E) を施して、基板 2 1 に単結晶ダイヤモンドからなる複数本の柱状体 2 5 を形成する。本実施形態では柱状体 2 5 は断面円形とされているが、この他、四角形、三角形等としてもよい。また、柱状体 2 5 の高さを約 1 μ m ~ 約 2 0 μ m とし、柱状

体 2 5 の直径を約 $0.5 \mu\text{m}$ ～ 約 $10 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、さらに、柱状体 2 5 の直径に対する高さの比（以下、「アスペクト比」と称する）は、約 1 ～ 約 5 にすることが好ましい。また、柱状体 2 5 を形成するのに反応性イオンエッチングを用いたのは、隆起状の柱状体 2 5 を容易に形成できるだけでなく、柱状体 2 5 が形成された部分以外を平滑にエッチングすることができるためである。尚、反応性イオンエッチングで用いられる反応ガスは、 O_2 のみ、又は、 CF_4 及び O_2 を含む混合ガスとすることが好適である。

また、柱状体 2 5 を形成するにあたっては、反応性イオンエッチング以外の手法を用いてもよく、例えば、イオンビームエッチング、ECR（電子サイクロトロン共鳴：Electron Cyclotron Resonance）エッチング、ICP（誘導結合プラズマ：Inductive Coupled Plasma）によるエッチング等を用いることができる。

【 0 0 2 6 】

続いて、図 2（e）に示す工程で、マイクロ波プラズマ中で柱状体 2 5 にプラズマエッチングを施して、電子放出部 3 0 を形成する。プラズマエッチングは、酸素 1 0 0 % のガス中で、反応室温度が室温～約 200°C 、反応室内の圧力が $0.1 \sim 40 \text{ Pa}$ （特に、 5 Pa 付近が好ましい）の条件下、或いは、 CF_4 （ mol ）/ O_2 （ mol ） \leq 約 0.25 の混合ガス中で、反応室温度が室温～約 200°C 、反応室内の圧力が $0.1 \sim 40 \text{ Pa}$ （特に、 5 Pa 付近が好ましい）の条件下で行うことが好適である。また、プラズマエッチングは、マイクロ波プラズマ中ではなく、DCプラズマ、アークジェットプラズマ、火炎プラズマ等の他のプラズマ中に行ってもよい。

【 0 0 2 7 】

尚、この実施形態では、単結晶ダイヤモンドからなる基板 2 1 を使用しているが、ヘテロエピタキシャルダイヤモンド基板や高配向膜基板を使用してもよい。

また、発光素子の特性は多少劣化するが、面方位がバラバラの多結晶ダイヤモンドによって基板を形成することも可能である。また、基板 2 1 は、(100) 基板に限られず、(110) 基板や (111) 基板としてもよい。

【 0 0 2 8 】

上記技術に基づいて、発明者らは多孔質基材と柱状ダイヤモンドからなる多孔

質半導体の製造法を見出した。図 3 を用いてこれを説明する。

まず、導電性シリコン基板上にダイヤモンド単結晶膜を形成する。これを多孔質基材に適当な方法で接合する。フォトマスク形状を工夫して、遮光板を図 3 (a) の形状になるようにダイヤモンド膜表面に形成する。すなわち、円形のアルミニウム遮光板同士を細い線で結ぶような構造の遮光板を形成する。これをエッチングすると、遮光板のないダイヤモンド部分はエッチングされて穴が形成されていき、さらには、基板のシリコンもエッチングされて、最終的に柱状体が形成される (図 3 (b))。

【 0 0 2 9 】

この時、遮光板の細い線状部分下のダイヤモンドもエッチングされてしまうので、最終的には線状遮光板のみが残存し、この下部のダイヤモンドは消滅してしまう。エッチングの進行と共にダイヤモンドは先鋭形状化し先端部にはアルミニウム遮光板が残存する (図 3 (c))。この結果、柱状体は、シリコンから成る基台部とこの基台部の先端側に位置する先鋭部とから構成されるものとなる。またアルミニウム遮光板はそのまま上部電極となる。最初に Si 基板に接合した多孔質基材がそのまま裏面電極となる (図 3 (d))。

【 0 0 3 0 】

このような構造体に電圧を印加することにより、電流注入が生じてエレクトロルミネッセンスにより紫外線発光が起こる。基本的にダイヤモンドのバンドギャップに相当する波長は 2 2 7 n m 程度であるが、ダイヤモンドに不純物を添加することによりバンドギャップを大きくして発光を 2 5 4 n m 付近にシフトさせることもできる。

【 0 0 3 1 】

多孔質半導体が 2 5 4 n m の紫外線を発光する場合には殺菌が効率よく行える。また、図 4 に示すように、ダイヤモンド膜形成時に p n 接合を形成しておくことにより、柱状体に p n 接合が形成されるため、電流注入型エレクトロルミネッセンスとして、高エネルギー効率での紫外線発光が可能になることも分かっている。p 型ダイヤモンドを得るためには硼素が、n 型ダイヤモンドを得るためには磷または硫黄、またはこれらの両方同時ドーパが添加元素として有効である。

【 0 0 3 2 】

(2) 柱状体が ZnO である多孔質半導体の製造方法

配向性を持つ ZnO ウィスカーを基板に直接コーティングすることができる。
例えば、原料として亜鉛のアルコキシドである $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を 130°C 程度で昇華させて、 N_2 ガスにより搬送し、これをスリット状のノズルから多孔体基材に垂直に噴射することにより、配向性を持った ZnO ウィスカーが得られる。基板温度を $550\sim 600^\circ\text{C}$ 程度にすると、基材との密着力が向上する。この方法は大気圧でウィスカーが成長するため、多孔質半導体の低コストプロセスとして実用性が高い。

【 0 0 3 3 】

ダイヤモンドの場合と同様に、ZnO ウィスカーの成長方向に p n 接合を形成すると、高い発光効率が得られる。n 型にするには原料ガス中に Al や Ga を添加すればよいし、p 型にするには、N、P、As などを添加すればよい。

【 0 0 3 4 】

尚、本発明では、柱状体はダイヤモンド、ZnO に限定されるものではなく、GaN や AlN、あるいはこれらの混晶でもよい。

【 0 0 3 5 】

このようなフィルターを用いることにより、従来、濾過膜と発光源が必要であったシステムが 1 つの製品で事足りることになり、大幅なコスト減はもちろん、設備スペース減、工程減にも通じる。また、半導体発光ダイオードは熱の発生が少ないので、濾過液の温度上昇による変質も抑制できる。

【 0 0 3 6 】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【 0 0 3 7 】

[実施例 1]

本実施例は、柱状体が前記ダイヤモンドに対応するものである。

まず、予め多孔質ステンレス基材（気孔率 50%、平均細孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ ）を接合しておいた Si 基板（厚さ $8\ \mu\text{m}$ ）の（100）面に成長させた単結晶ダイ

ダイヤモンド（ドーピング元素はリン又はホウ素）からなる（100）基板の上に、フォトリソグラフィ技術によってA1の微細な円形（直径 $3\mu\text{m}$ ）とこれらを結ぶ細い線状のマスク（線幅 $0.5\mu\text{m}$ ）を二次元状に形成した。円のピッチは $5\mu\text{m}$ とした。なお、ダイヤモンド膜はSi上にはn型（厚さ $2\mu\text{m}$ ）が形成され、更にその上にp型（厚さ $2\mu\text{m}$ ）が形成された構造となっている。

次に、(a) $\text{CF}_4(\text{mol})/\text{O}_2(\text{mol})=0.002$ 組成のガス中で、 5.3Pa 、 220W の条件下で基板に反応性イオンエッチングを4時間施し、直径が $3\mu\text{m}$ 、高さが $12\mu\text{m}$ の柱状体（円柱）を形成した。

【0038】

柱状体を形成した後、 $\text{CO}_2(\text{mol})/\text{H}_2(\text{mol})=0.005$ の組成のガス中で、基板温度約 1045°C 、圧力 13.3kPa 、マイクロ波パワー 440W の条件下で、柱状体にプラズマエッチングを5時間施した。

その結果、図5に示すようなダイヤモンドの面方位に形状が依存した多孔質基材とこれよりも先端側に位置する尖鋭部とを有する柱状体が林立した構造の多孔質半導体を得られた。ダイヤモンド柱状体の直径は $3\mu\text{m}$ 、高さは $12\mu\text{m}$ 、ピッチは $5\mu\text{m}$ 、先鋭部頂点は直径 $0.5\mu\text{m}$ であった。ダイヤモンド柱状体の表面には、メッシュ状のアルミニウム電極が残存していた。

【0039】

上記のようにして作製した多孔質半導体を用いて下記評価を行った。

①電圧を印加して、発光波長と強度を測定した。結果を図7に示す。 254nm に発光中心を持つスペクトルが得られた。

②大腸菌（平均サイズは $0.5\mu\text{m}$ ）を容積10リットルの空気ボンベ中に噴霧し、濃度 100ppm のガスとし、電圧を印加しながら、多孔質半導体の柱状体側からガスを供給して5hr循環濾過した。5hr後のタンク中の大腸菌濃度を測定した。

比較として、電圧を印加しないで同じく濾過を行った。

【0040】

結果として、電圧を印加した場合は大腸菌濃度はゼロであった。多孔質基材表面には死滅した大腸菌が多数存在していた。一方、電圧を印加しない場合は、大

腸菌は 5 0 p p m と大きく減少しておらず、多孔質基材表面には、多量の生きた大腸菌が存在していた。

以上の結果から、循環濾過によりガス中の大腸菌が多孔質基材表面に捕集されるが、電圧を印加しなかった場合は、タンク中の濃度が 5 0 p p m まで低下するものの、多孔質基材表面には生きた大腸菌が残存してしまう。電圧が印加された場合は、波長 2 5 4 n m の紫外線が発生し、大腸菌の D N A を直接破壊して死滅させたと考えられる。

【 0 0 4 1 】

〔実施例 2〕

本実施例は、柱状体が前記 Z n O に対応するものである。

基材として、直径 2 5 m m 、厚さ 0 . 5 m m の S i C 多孔体（気孔率 5 0 % 、平均細孔径 0 . 2 μ m ）を用いた。図 8 に示すように、主原料である Z n (C ₅ H ₇ O ₂) ₂ を気化器に装填し、1 3 0 ° C に加熱して昇華させ、A r ガスにより搬送し、これをスリット状のノズルからヒーター付きの加熱台上で 6 0 0 ° C に保持された多孔体基材に対して垂直に 3 5 分間噴射した。ノズルは 5 m m / m i n の速度でスキャンした。

【 0 0 4 2 】

一方、第 2 番目の気化器には A l (O C ₂ H ₅) ₃ を装填し、温度 2 1 0 ° C で気化させ、第 3 番目の気化器には P O (O C ₂ H ₅) ₃ を装填し、1 2 0 ° C で気化させた。

噴射において、最初の 1 5 分は A l (O C ₂ H ₅) ₃ 成分を微量添加し、その後の 5 分は添加元素なし、さらにその後の 1 5 分は P O (O C ₂ H ₅) ₃ 成分を微量添加して、Z n O ウィスカーを基材と垂直に成長させた（試料 1 ）。

比較として、添加元素なしのウィスカーも同様に成長させた（試料 2 ）。

【 0 0 4 3 】

結果として、基材と垂直に、直径 0 . 5 μ m 、長さ 1 0 μ m のウィスカーが、1 0 μ m の間隔で成長していた。X 線回折の結果、ウィスカーは基材面に c 軸成長した Z n O であった。

【 0 0 4 4 】

上記のようにして作製したZnOウィスカー膜表面に、直径25mm、厚さ1μmのメッシュ状Au箔（平均細孔径5μmの貫通孔が空いた多孔体、気孔率50%）を設置し、真空中、温度1100℃で加熱して、接着させた。これを用いて下記評価を行った。

評価：電圧（5V）を印加して、発光波長と強度を測定した。

図9に、（a）試料2、（b）試料1の発光強度の相対比較を示す。試料1及び試料2とも、約370nmに発光中心を持つスペクトルが得られたが、試料1（図9（b））では試料2（図9（a））より高い発光強度が得られた。この理由は、試料1にはp-i-n接合が形成されているため、高いエネルギー変換効率で発光したと考えられる。

【0045】

【発明の効果】

本発明の多孔質半導体は、多孔質構造のワイドバンドギャップ半導体からなり、電圧印加等により、紫外線を発光させることができると共に、気体や液体中に存在する特定サイズの粒子を選択的に捕集する機能も兼ね備える。

本発明の多孔質半導体をフィルターとして用いると、有機物や細菌、ウイルス等をフィルター表面または内部で捕捉し、さらに、捕捉したこれらの捕集物に対して、極めて近距離で紫外線を照射することができ、その結果、捕集物を分解・殺菌することができる極めてコンパクトサイズのフィルターとなる。

また、有機物や細菌、ウイルスをフィルターの細孔中を透過させつつ紫外線を照射することにより、分解や殺菌をすることもできる。

【0046】

本発明の多孔質半導体は、大気中の汚染物質となるNO_x、SO_x、COガス、ディーゼルパティキュレート、花粉、埃、ダニ等の分解除去、下水中に含まれる有機化合物の分解除去、一般の細菌、ウイルス等の殺菌光源、化学プラントで発生する有害ガスの分解、臭い成分の分解、照明用の紫外線光源、光触媒の光源、超純水製造装置における殺菌光源等、様々な分野に応用できる。

また、製品種としては、上記分野のあらゆるフィルターに展開でき、自動車排ガス処理用ハニカム材、空気清浄機用フィルター、下水濾過フィルター、各種浄

水器、防虫剤などにも応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の多孔質半導体の概念構造の一例を示す図である。

【図 2】

ダイヤモンドの柱状体を作製するプロセスを示す工程図である。

【図 3】

柱状体がダイヤモンドである多孔質半導体を製造するプロセスを示す工程図である。

【図 4】

柱状体が p n 結合が形成されているダイヤモンドである多孔質半導体を製造するプロセスを示す工程図である。

【図 5】

実施例 1 で作製した多孔質半導体の構成を示す図である。

【図 6】

本発明の多孔質半導体の使用形態を示す図である。

【図 7】

実施例 1 で作製した多孔質半導体の発光波長と強度を表すグラフである。

【図 8】

実施例 2 の多孔質半導体の製造装置の概略図である。

【図 9】

実施例 2 で作製した試料 1 と試料 2 の発光波長と強度との関係を表すグラフである。

【符号の説明】

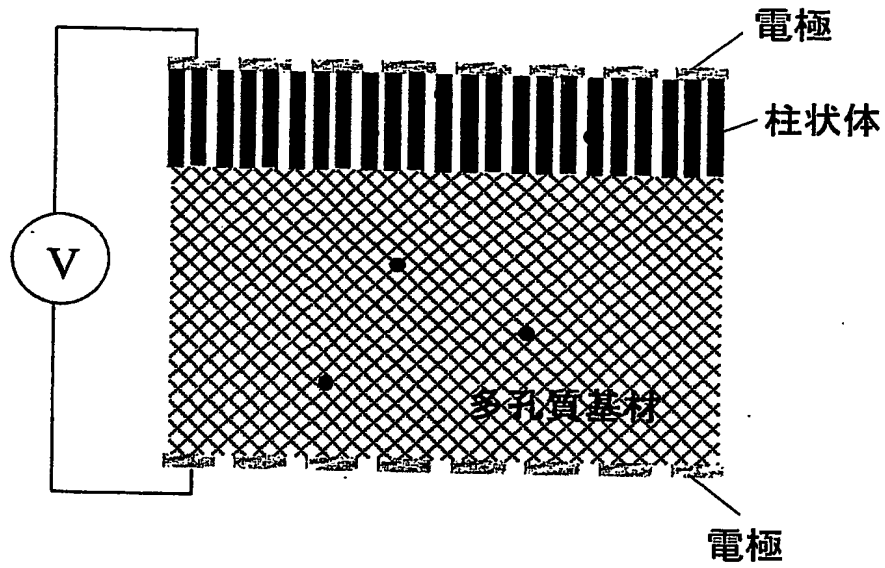
- 2 1 基板
- 2 2 レジスト層
- 2 3 フォトマスク
- 2 3 a 遮光板
- 2 4 マスク部

2 5 柱状体

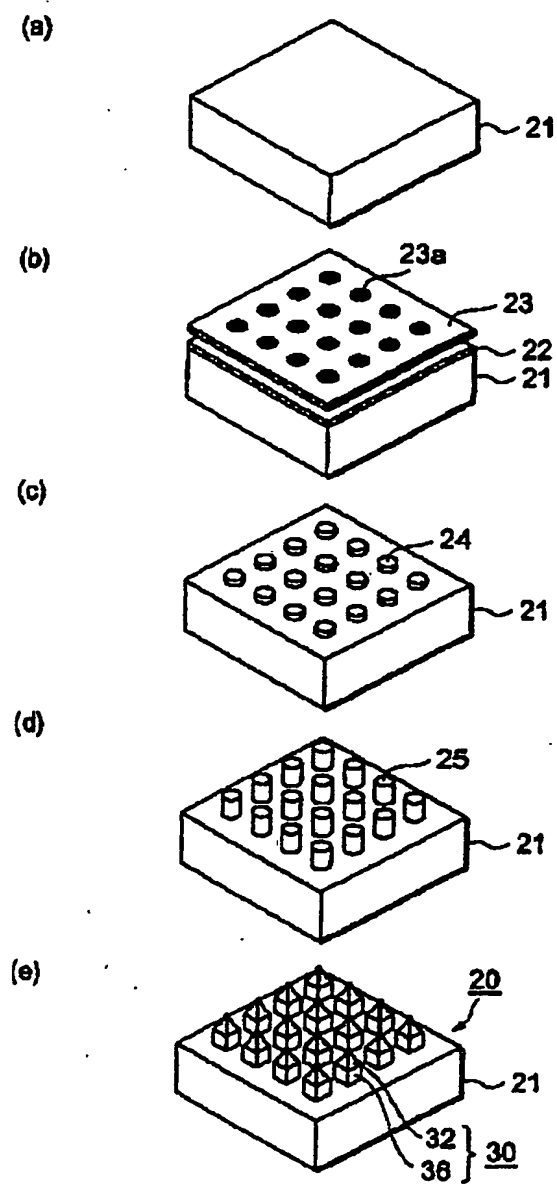
3 0 電子放出部

【書類名】 図面

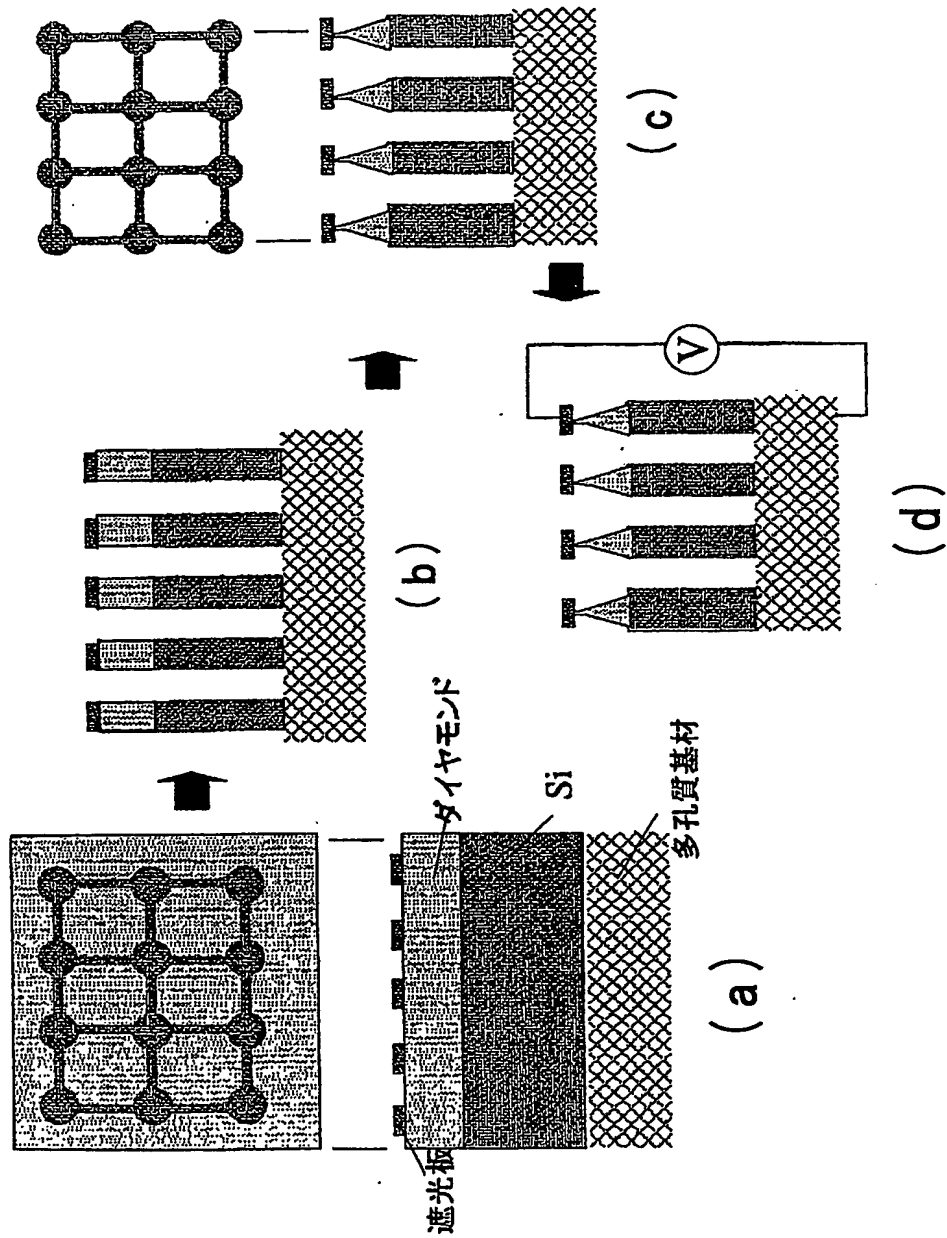
【図 1】



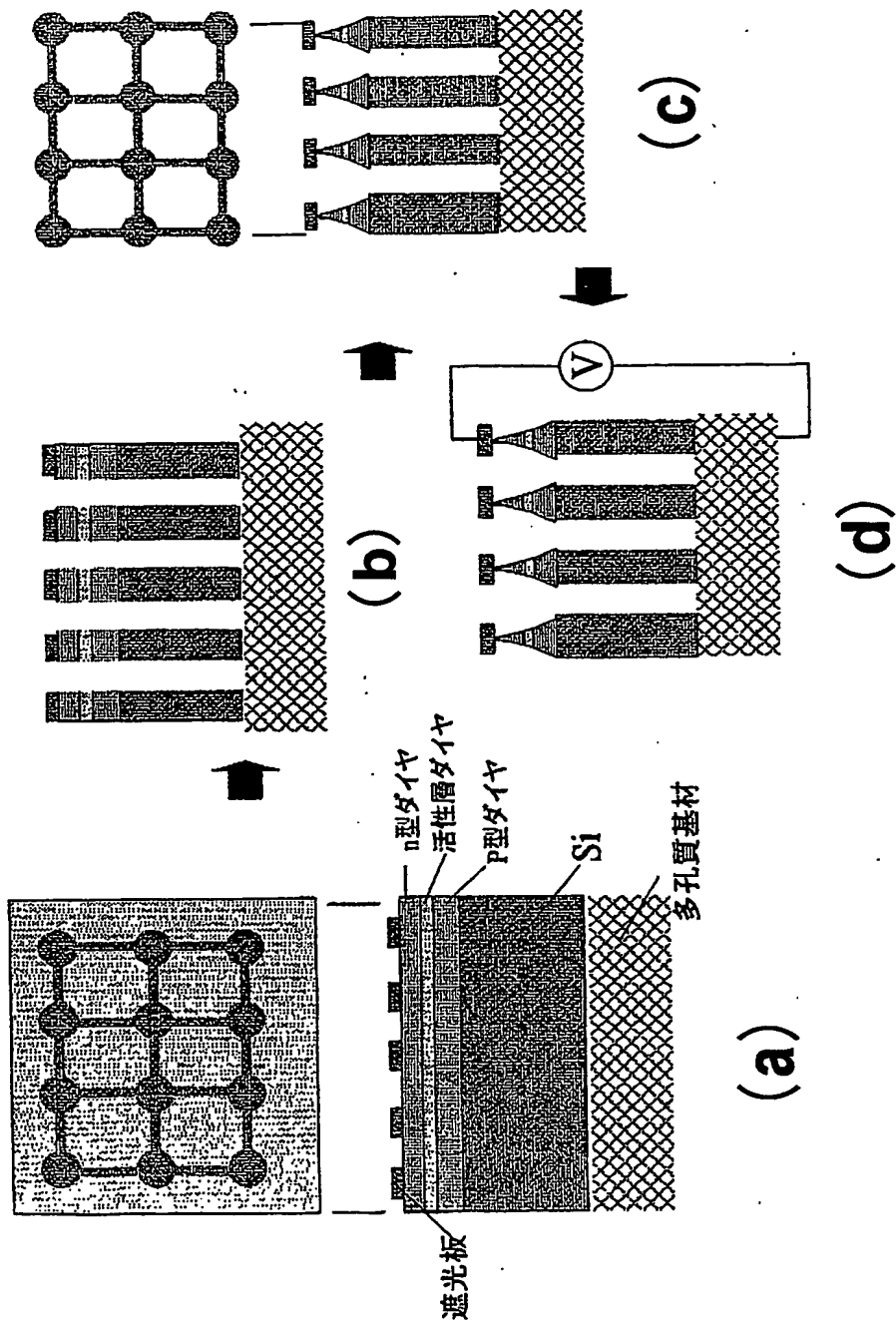
【図 2】



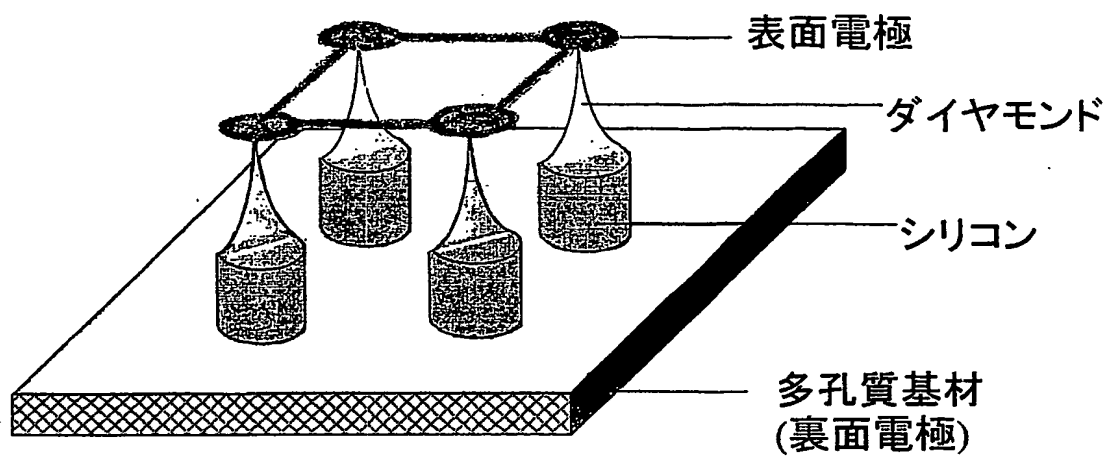
【図 3】



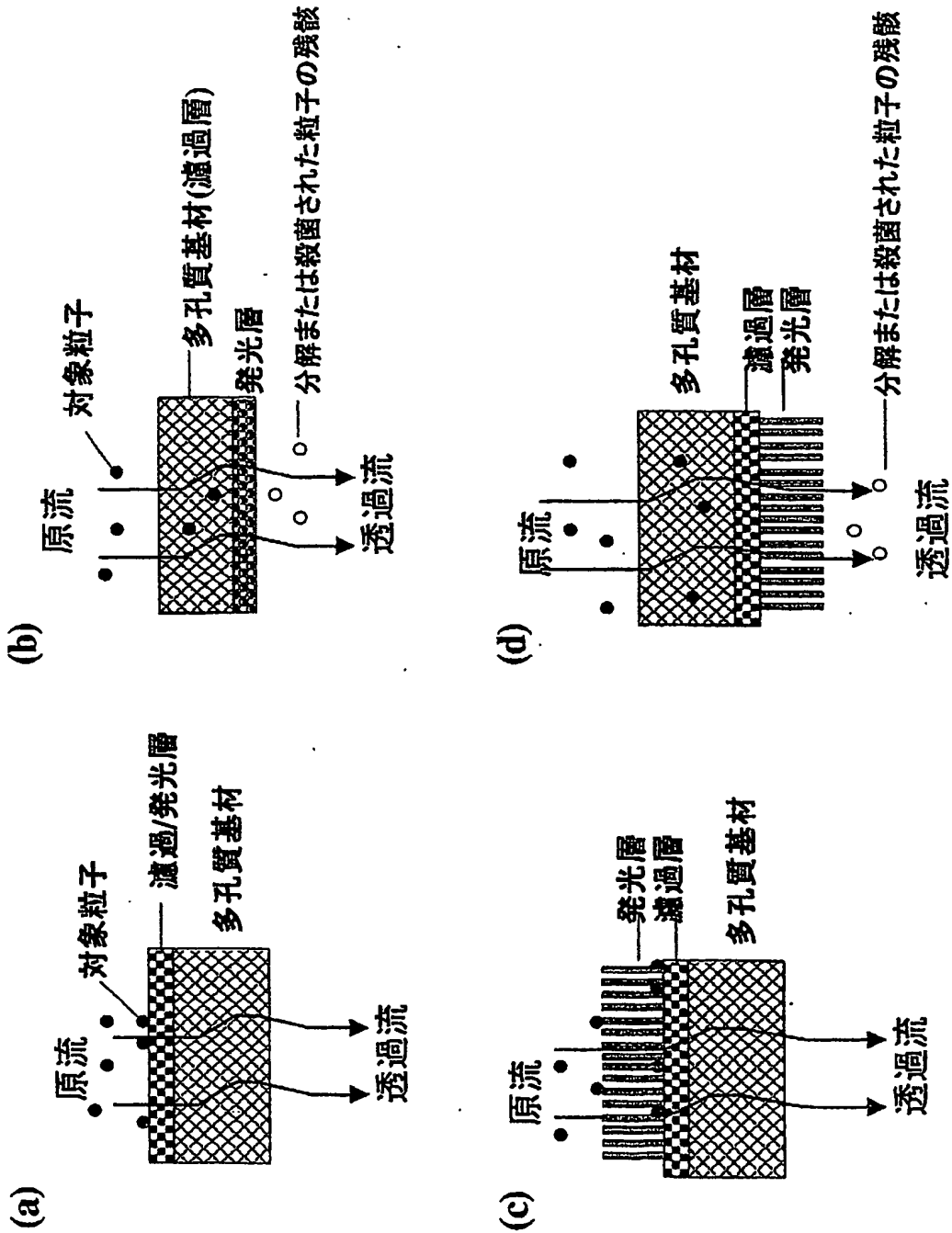
【図 4】



【図 5】

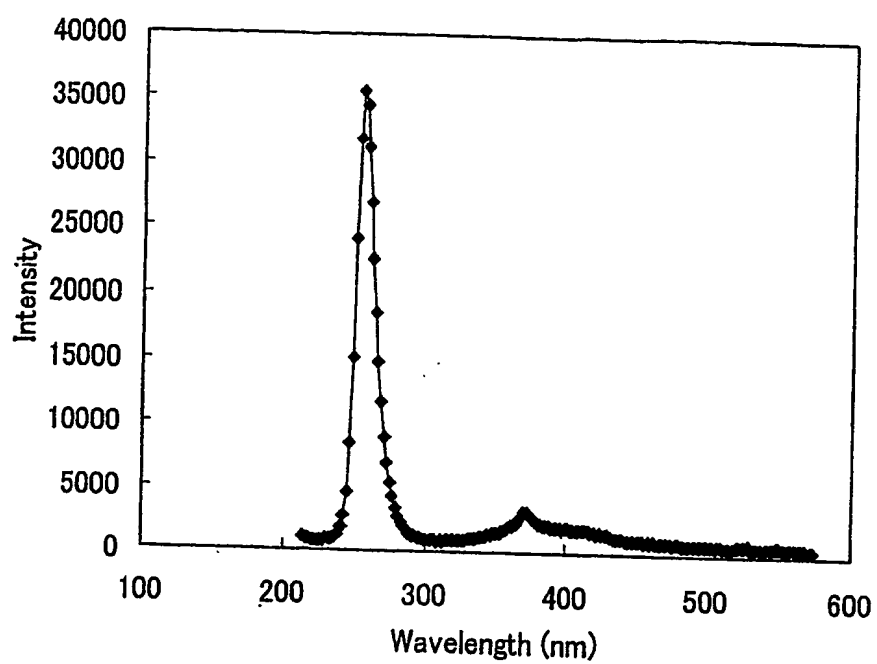


【図6】

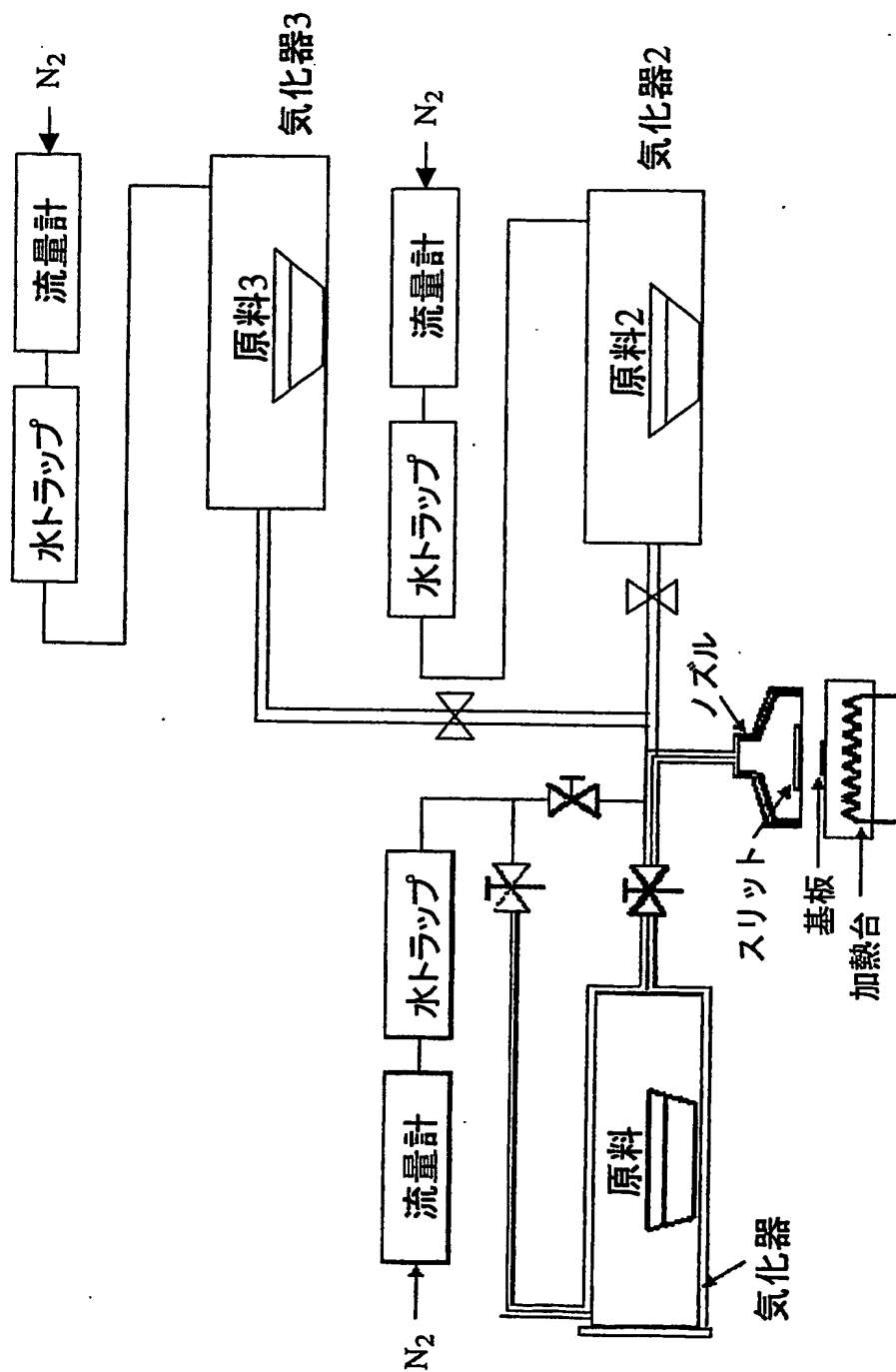


図X

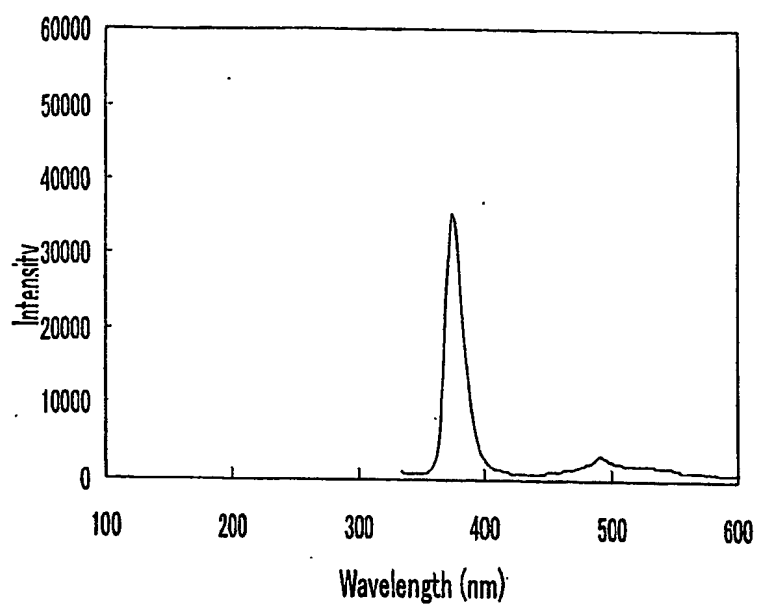
【図 7】



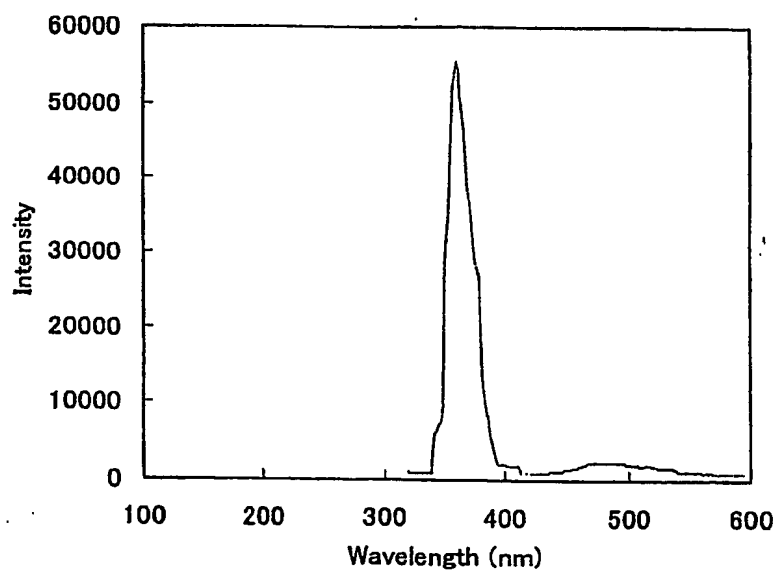
【圖 8】



【図 9】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 殺菌や有機物分解を極めて効率よく行うことができる濾過フィルターを提供する。

【解決手段】 多孔質基材と、該多孔質基材面に対して垂直に成長した柱状体からなる多孔質半導体であって、エレクトロルミネッセンス、カソードルミネッセンスまたはフォトルミネッセンスにより、波長400nm以下の紫外線を発光する機能を持つことを特徴とする多孔質半導体。多孔質基材柱の細孔は基材面に対して垂直の貫通孔であり、平均細孔径が0.1～100 μ mであることが好ましく、柱状体の先端部は先鋭形状であることが好ましい。

【選択図】 図1

特 2 0 0 2 - 2 9 2 5 3 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 2 5 3 3
受付番号	5 0 2 0 1 4 9 9 3 1 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 7 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月 4日
-------	-------------

次頁無

特 2002-292533

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002130]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

氏 名 住友電気工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.